

## 明 細 書

## 潤滑油基油及びその製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、モーターオイル等の潤滑油の原料として好適な、粘度指数が高く且つ流動点が低い潤滑油基油及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

- [0002] 従来、潤滑油基油は、主に原油を原料として製造されてきた。近年、モーターオイル(自動車用潤滑油)の高性能化が要請され、粘度指数が高く且つ流動点が低い潤滑油基油が求められている。また、潤滑油の環境への影響を低減することも求められている。このため、潤滑油基油中の硫黄分、窒素分、芳香族分等の低減が必要であるが、原油を原料とする場合には、これらの十分な低減は困難である。そのため、イソパラフィンが主成分であり、実質的にアロマ分、ナフテン分、オレフィン分、硫黄分、窒素分等を含まないフィッシャー・トロプシュ合成ワックスを原料として水素異性化により製造された潤滑油が、昨今大きな注目を集めている。
- [0003] ここで、フィッシャー・トロプシュ合成ワックス等のノルマルパラフィンを原料として潤滑油基油を製造する際には、潤滑油基油の低温流動性を十分に確保するために、通常、水素異性化して得た生成油からノルマルパラフィンを除去する工程、すなわち脱ロウ工程を行う(特公平6-62960号公報参照)。従って、異性化反応が十分に進行して、イソパラフィンの含有量が多くなる程、脱ロウ工程での収率が向上する。

## 発明の開示

- [0004] しかしながら、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを原料とした場合、粘度指数や流動点等の潤滑油基油の特性が該基油に含まれる成分の分子構造に大きく依存するため、含有成分の分子構造が適当でないと十分な基油特性が得られないという問題がある。
- [0005] また、収率を向上させるために、異性化反応のシビアリティを上げると、異性化反応の進行と共に軽質分の生成量が増加してしまい、潤滑油基油の収率が大幅に低下するという問題がある。

- [0006] 更に、一般に潤滑油基油の粘度指数は、パラフィン鎖の分岐が少ないほど高くなることが知られており、異性化反応のシビアリティを上げた場合、軽質分の増加と同時にイソパラフィンの異性化が過度に進行し、製造された潤滑油基油の粘度指数が低下するという問題もある。
- [0007] ここで、潤滑油基油の収率を向上させる方策として、異性化反応を受けずに残存したノルマルパラフィンを原料に加えてリサイクルする方法が考えられるが、原料の鎖状炭化水素に比べ軽質化した残存パラフィンを鎖状炭化水素原料と同条件で異性化反応処理した場合、潤滑油基油の性状が低下するという問題がある。
- [0008] そこで、本発明は、モーターオイル等の潤滑油の原料として好適な、粘度指数が高く且つ流動点が低い潤滑油基油及びその製造方法を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明者らは、潤滑油基油を構成するイソパラフィンが十分な分岐を有しないと低温での流動性が満足できるものでなく、また逆に過度に分岐していると、十分な粘度指数が得られないことから、イソパラフィンの分岐数にある特定の範囲に制御することにより、望ましい品質の潤滑油基油が得られること、また、十分な動粘度を得るためには、十分に高い分子量を有する必要があることに着目した。
- [0010] なお、潤滑油成分は、多くの場合360℃以上の沸点を有する高炭素数の炭化水素化合物から構成されるが、構造異性体の数が多いためガスクロマトグラフィーなどの分析手法では化合物の構造の同定が困難である。そのため、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを異性化することにより製造された潤滑油基油が、どの程度分岐が進行したものであるかを評価することは困難であり、適度な分岐数を有する潤滑油基油を製造するための最適な原料ワックスの選定、異性化反応条件の設定が困難であった。
- [0011] そこで、本発明者らは、<sup>13</sup>C-NMR分析結果を詳細に解析することにより、潤滑油基油の分岐数の平均値を決定できることを見出し、同手法により決定される平均分岐数と原料ワックスの炭素数、さらには異性化反応条件が潤滑油基油の粘度指数などの性能と相関を示すことを見出し、本発明を完成した。
- [0012] 即ち、本発明の潤滑油基油は、実質的にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみから構成され、以下の(a)および(b)の条件を満たすことを特徴とする。

(a) 一分子中の平均炭素数 $N_c$ が28以上40以下である。

(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR分析により求められる全炭素に対する $\text{CH}_3$ 炭素の比率と平均炭素数から導出される一分子中の平均分岐数 $N_b$ が、一分子中の平均炭素数を $N_c$ とした時、 $(0.2N_c - 3.1)$ 以下1.5以上である。この一分子中の平均分岐数 $N_b$ と一分子中の平均炭素数 $N_c$ の範囲を図1に示す。

[0013] 本発明の潤滑油基油は、一分子中の平均炭素数 $N_c$ が25以上の直鎖状炭化水素原料の異性化反応により得られたものであることが好ましい。また、該直鎖状炭化水素原料が、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスであることが更に好ましい。

[0014] 本発明の潤滑油基油の製造方法は、上述の潤滑油基油の製造方法であって、10%留出温度が $360^\circ\text{C}$ 以上のフィッシャー・トロプシュ合成ワックスからなる原料油に対し、 $360^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有する留分の減少率が40重量%以下となる条件で異性化反応を行うことを特徴とする。

[0015] また、本発明者らは、直鎖状炭化水素原料を一度水素異性化した後、得られた生成油中のノルマルパラフィンを分離し、該ノルマルパラフィンのみを再度異性化処理することにより、潤滑油基油の収率の向上と、潤滑油基油の粘度指数の向上とを同時に達成出来ることも見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] 即ち、本発明の潤滑油基油の他の製造方法は、

- (1) 直鎖状炭化水素原料を第一の反応塔で水素異性化反応する工程と、
- (2) 前記水素異性化反応で得られた生成油を、主としてノルマルパラフィンから構成される留分(留分 $\alpha$ )と主としてイソパラフィンから構成される留分(留分 $\beta$ )とに分離する工程と、
- (3) 前記留分 $\alpha$ を第二の反応塔で水素異性化反応し、該水素異性化反応で得られた生成油(留分 $\gamma$ )と前記留分 $\beta$ とを混合する工程とを含むことを特徴とする。

[0017] 本発明の潤滑油基油製造方法の好適例においては、前記第一の反応塔での水素異性化反応における $360^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有する留分の減少率よりも前記第二の反応塔での水素異性化反応における $360^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有する留分の減少率の方が低くなる反応条件で前記第二の反応塔での水素異性化反応を行う。通常、第一の反

応塔に供給される直鎖状炭化水素原料よりも第二の反応塔に供給される留分 $\alpha$ の方が軽質化しているため、第二の反応塔における水素異性化反応条件をマイルドにすることで、潤滑油基油の収率及び性能を更に向上させることができる。

[0018] 本発明の潤滑油基油製造方法の他の好適例においては、前記直鎖状炭化水素原料がフィッシャー・トロプシュ合成ワックスである。該フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、上述のように硫黄分、窒素分、芳香族分等を含まないため、高品位な潤滑油基油を製造することができる。ここで、該フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、平均炭素数が25以上であるのが更に好ましい。

[0019] 本発明の潤滑油基油製造方法の他の好適例においては、360℃以上の沸点を有する留分の減少率が50重量%以下となる反応条件で前記第一の反応塔での水素異性化反応を行う。この場合、高性能な潤滑油基油が得られる。

[0020] 上記水素異性化反応に用いられる触媒としては、特に制限はないが、アルミナに、長径6.5〜7.5 Åの細孔を有し、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が50以上である結晶性モレキュラーシーブを1〜80重量%混合した担体に、周期律表第8族金属及び6A族から選択される少なくとも1種の金属成分を担持させてなる特許第2901047号に記載のワックス異性化用触媒が好ましい。また、触媒担体には、1〜80重量%のシリカゲルを加えることができる。

[0021] 本発明の潤滑油基油は、主にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみからなり、一分子中の平均炭素数と平均分岐数が所定の範囲にあるものであるため、流動点が低く、粘度指数が高く、かつ、アロマ分、オレフィン分、硫黄分、窒素分などを実質的に含まない。製造条件によっては少量のナフテン分を含む場合もあるが、基油性能に大きく影響を与えるものではない。このような潤滑油基油は、原料油の10%留出温度が360℃以上のフィッシャー・トロプシュ合成ワックスを用いて異性化反応を行い、その異性化反応を360℃以上の沸点を有する留分の減少率が40重量%以下で行うことで製造することができる。

[0022] また、直鎖状炭化水素原料からの潤滑油基油の製造において、直鎖状炭化水素原料を水素異性化反応して得られる生成油からノルマルパラフィンを分離し、該分離されたノルマルパラフィンのみ二次的に異性化反応することにより、高い粘度指数を

有する潤滑油基油を収率良く製造することができる。

- [0023] 特に、分離されたノルマルパラフィン直鎖炭化水素原料よりも軽質化しているため、第二反応塔での異性化反応を第一反応塔での異性化反応よりも過酷度の低い反応条件で行うことにより、潤滑油基油の収率及び性能を更に向上させることができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0024] [図1]本発明の潤滑油基油の一分子中の平均分岐数 $N_b$ と一分子中の平均炭素数 $N_c$ の範囲を示す図である。

[図2]本発明の潤滑油基油の製造方法の工程図の一例である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0025] [直鎖炭化水素原料]

本発明者らは、重質な鎖炭化水素、特に重質なフィッシャー・トロプシュ合成ワックスを用いることにより、高性能な潤滑油基油を製造できることを見出している。従って、本発明の製造方法で用いる直鎖炭化水素原料としては、予め蒸留等により原料油の軽質留分を除いたものが好ましく、具体的には、初留点が $300^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が好ましく、初留点が $320^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が特に好ましく、また、 $10\%$ 留出温度が $380^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が好ましく、 $10\%$ 留出温度が $400^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が特に好ましい。

- [0026] 上記直鎖炭化水素原料中の直鎖炭化水素含有量は、 $85\%$ 質量%以上が好ましく、 $95\%$ 質量%以上が特に好ましい。直鎖炭化水素原料中の不純物含有量としては、硫黄分が $500\text{ppm}$ 以下であるのが好ましく、 $50\text{ppm}$ 以下であるのが特に好ましく、また、窒素分が $100\text{ppm}$ 以下であるのが好ましく、 $10\text{ppm}$ 以下であるのが特に好ましい。

- [0027] 直鎖炭化水素原料としては、上記の性状を有するものを好適に使用することができる。該直鎖炭化水素原料としては、特にその種類を限定するものではないが、石油精製工程、例えば、潤滑油製造工程の1つである溶剤脱ろう工程から得られるスラックワックスや、フィッシャー・トロプシュ法により合成された合成ワックス、エチレンの重合により得られる $\alpha$ -オレフィン等を用いることができる。これらのワックスには様々な種類のものがあるが、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよく、スラッ

クワックスと合成ワックスとを混合して用いもよい。本発明の潤滑油基油の製造方法においては、フィッシャー・トロプシュ法による合成ワックスを単独で用いるのが特に好ましい。また、該フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、平均炭素数が25以上であるのが更に好ましい。なお、フィッシャー・トロプシュ法とは、一酸化炭素と水素とを触媒を用いて反応させ、主に直鎖状炭化水素を合成する方法であり、また、少量ではあるがオレフィンやアルコール等を合成することもできる。

[0028] [原料油の異性化]

本発明の製造方法で行う異性化としては、いわゆる水素異性化が好ましい。該水素異性化は、水素の存在下、原料油を水素異性化触媒と接触させるものであり、反応温度が300〜400℃、特に325〜365℃、水素圧力が1〜20MPa、特に3〜9MPa、水素／オイル比が100〜2000NL/L、特に800〜1800NL/L、液空間速度(LHSV)が0.3〜5hr<sup>-1</sup>の反応条件で行うことが好ましい。

[0029] また、本発明者らは、原料の鎖状炭化水素の転化率が低い場合、イソパラフィン(分岐鎖状飽和炭化水素)の平均分岐数も低く、最終的に得られる潤滑油基油が高い性能を示すことを見出した。直鎖状炭化水素原料の転化率は、いわゆる分解率と相関し、原料油の10%留出温度が360℃以上の場合、360℃以上の沸点を有する留分の減少率を40重量%以下、特に30重量%以下とすることで、より高性能な潤滑油基油が得られる。一回の水素異性化により未反応のまま残存するノルマルパラフィンが多く潤滑油基油の収率が低い場合は、水素異性化後にノルマルパラフィンを脱ロウ工程などで分離し、分離されたノルマルパラフィンを水素異性化原料にリサイクルすることも可能である。

[0030] 更に、直鎖状炭化水素原料を一度水素異性化(一段目の水素異性化)した後に、生成油中のノルマルパラフィンを分離(ノルマルパラフィンとイソパラフィンの分離)して、ノルマルパラフィンのみを再度異性化処理(二段目の水素異性化)することにより、潤滑油基油の収率の向上と、潤滑油基油の粘度指数の向上を同時に達成することが出来る。

[0031] ここで、本発明の潤滑油基油の好適な製造方法を図2を参照しながら詳細に説明する。図2に本発明の潤滑油基油の製造方法の工程図の一例を示す。図2に示す潤

滑油基油の製造工程では、(1)工程で直鎖状炭化水素原料を第一の反応塔1Aに供給して水素異性化反応し、(2)工程で(1)工程の水素異性化反応で得られた生成油を、分離槽2で主としてノルマルパラフィンから構成される留分(留分 $\alpha$ )と主としてイソパラフィンから構成される留分(留分 $\beta$ )とに分離し、(3)工程で(2)工程で分離された留分 $\alpha$ を第二の反応塔1Bに供給して水素異性化反応し、該第二の反応塔1Bにおける水素異性化反応で得られた生成油(留分 $\gamma$ )と(2)工程で分離された留分 $\beta$ とを混合する。留分 $\gamma$ と留分 $\beta$ との混合物は、脱ロウ反応塔3で脱ロウされた後、蒸留塔4で潤滑油基油と燃料油とに分離される。なお、図示例の製造方法は、留分 $\gamma$ 及び留分 $\beta$ の混合物の脱ロウ工程及び該脱ロウ工程で得られた生成油の蒸留工程を含むが、本発明の潤滑油基油の製造方法は、これら脱ロウ工程及び蒸留工程を含まなくてもよい。

[0032] [直鎖状炭化水素原料油の一段目の水素異性化]

上記一段目の水素異性化反応は、反応温度が300〜400℃、特には320〜370℃、水素圧力が1〜20MPa、特には3〜9MPa、水素／オイル比が100〜2000NL／L、特には300〜1500NL／L、液空間速度(LHSV)が0.3〜5hr<sup>-1</sup>の反応条件で行うことが好ましい。また、本発明者らは、原料の鎖状炭化水素の転化率が低い場合、イソパラフィンの平均分岐数も低く、最終的に得られる潤滑油基油が高い性能を示すことを見出した。ここで、鎖状炭化水素原料の転化率は、360℃以上の沸点を有する留分の減少率により示され、具体的には360℃以上の沸点を有する留分の減少率が50重量%以下であるのが好ましく、40重量%以下であるのが更に好ましい。一段目の水素異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率が40重量%以下の場合、特に高性能な潤滑油基油が得られる。なお、異性化反応の進行度を正確に評価するには、イソパラフィンとノルマルパラフィンとの比率だけでなく、イソパラフィンの分岐の程度まで考慮に入れる必要があるが、実際的には異性化と同時に進行する分解の程度で管理することができる。

[0033] [ノルマルパラフィンとイソパラフィンとの分離]

水素異性化された生成油中には、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとが混在する。本発明の潤滑油基油製造方法においては、イソパラフィンの分岐を最小限に抑制

しながらノルマルパラフィンの異性化を進行させるために、生成油中のノルマルパラフィンとイソパラフィンの分離を行う。ここで、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとの分離方法としては、特に制限はないが、例えば、溶剤脱ロウ法を用いることができる。溶剤脱ロウ法で重質ノルマルパラフィンを除去する際には、まず、水素異性化された生成油100重量部に対してメチルエチルケトンとトルエンとの1:1重量比混合液400重量部を加え50℃に保温して十分に攪拌した後、-29℃まで冷却する。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留してメチルエチルケトン及びトルエンを除去することにより、ノルマルパラフィンを除去した留分を得ることができる。また、MFI構造のゼオライト膜等のメンブレンを用いた膜分離法で、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとを分離してもよい。更に、尿素アダクト法(日鉱法)、モレックス法、TSF法、アイソシーブ法、エッソ法等の吸着分離法で、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとを分離してもよい。

[0034] [直鎖状炭化水素原料油の二段目の水素異性化]

二段目の水素異性化反応も一段目と同様にして行うことができ、具体的には、反応温度が300〜400℃、特には310〜350℃、水素圧力が1〜20MPa、特には3〜9MPa、水素／オイル比が100〜2000NL/L、特には300〜1500NL/L、液空間速度(LHSV)が0.3〜5hr<sup>-1</sup>の反応条件で行うのが好ましい。ここで、二段目の反応塔に供給されるノルマルパラフィンが一段目の反応塔に供給される直鎖状炭化水素原料よりも軽質化していることを考慮し、一段目の水素異性化反応よりもマイルドな条件で二段目の水素異性化反応を行うのが好ましい。

[0035] [水素異性化触媒]

本発明の製造方法で用いる水素異性化触媒としては、特に限定されないが、固体異性化触媒が好ましく用いられる。該固体異性化触媒として、具体的には、特許第2901047号公報に開示されているワックス異性化用触媒や、特表2002-523231号公報に開示されている水素化分解触媒を用いることができる。また、水素異性化触媒としては、モレキュラーシーブなどの固体酸性を示す無機多孔質酸化物を含む担体に水素化活性金属を担持したものが好ましく用いられる。なお、このような水素異性化においては、異性化反応と同時に、分解反応も進行する。水素異性化触媒は、い



わゆる硫化処理により水素化活性金属を硫化金属とした後に水素異性化に用いることが好ましい。

[0036] 固体酸性を示す無機多孔質酸化物としては、シリカ、シリカアルミナ、モレキュラーシーブ等が挙げられる。モレキュラーシーブとしては、長径6.5〜7.5 Åの細孔を有し、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が50以上、特には100〜500である結晶性モレキュラーシーブが好ましく用いられる。シリカアルミナとしては、非晶質または結晶質のものをを用いることができるが、非晶質のものをを用いることが好ましい。非晶質シリカアルミナのシリカ／アルミナモル比は、3〜8の範囲が好ましい。上記無機多孔質酸化物は、特には、結晶性モレキュラーシーブとシリカアルミナの両方を含むことが好ましい。固体酸性を示す無機多孔質酸化物の含有量は、触媒の1〜60重量%、特には10〜30重量%の範囲が好ましく、担体の残部には、アルミナをバインダーとして用いることが好ましい。担体にはアルミニウム、ケイ素を構成元素とする酸化物以外は含まれていない方が好ましいが、マグネシア、ジルコニア、ボリア、カルシアを含ませることもできる。触媒中のケイ素含有量は、ケイ素元素重量として1〜20重量%、特には2〜10重量%が好ましい。

[0037] 細孔長径が6.5〜7.5 Åである結晶性モレキュラーシーブとしては、ゼオライトL、ゼオライトY、ゼオライトΩ、モルデナイト、ゼオライト類似化合物であるシリコアルミノホスフェート・モレキュラーシーブ(SAPO)等を用いることができる。なお、ゼオライトYは、細孔径7.4 Åの細孔を有するものの、そのチャネル構造に起因した2次的な分解があるため、ゼオライトY以外のゼオライト及びゼオライト類似化合物が好ましい。

[0038] また、上記結晶性モレキュラーシーブとしては、酸性度を低くしたものをを用いることが好ましく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を50以上としたものをを用いることが好ましい。結晶性モレキュラーシーブの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が50に満たないと、少量の添加であっても分解活性が高すぎて潤滑油基油留分の収率が低く、また、低い粘度指数の潤滑油基油しか得られないか、または、コーク等の堆積による触媒失活が激しく、触媒寿命が短くなることがある。

[0039] 上記結晶性モレキュラーシーブの形状としては、特に制限はないが、メジアン径が100 μm以下のものが好ましく、メジアン径が0.1〜50 μmのものが更に好ましい。ま

た、結晶性モレキュラーシーブの触媒全体に対する配合量は1〜60重量%、特に1〜30重量%とすることが好ましい。結晶性モレキュラーシーブの添加量が1重量%に満たない場合は、異性化活性が低く、また、60重量%を超えると、分解活性が高くなり、異性化選択性が低くなる。なお、結晶性モレキュラーシーブの分子ふるい機能及び酸性度は、少量の添加であっても、上記範囲を満たす限り充分に発揮される。また、このように、アルミナへの結晶性モレキュラーシーブの添加量を比較的少量とすることで、水素化金属成分としての第8族卑金属及び第6A族金属の使用が可能になる。

- [0040] 上記担体に担持される金属としては、特に制限はないが、一般の水素化精製触媒に用いられる水素化金属成分である周期律表第8族金属及び第6A族金属、例えば、ニッケル、コバルト、モリブデン及びタングステン等のいずれか1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これら金属の担持量は、触媒に対する金属成分の合計量として、3〜30重量%の範囲が好ましく、10〜20重量%の範囲が特に好ましい。なお、これらの金属成分と共に、その他の元素、例えば、リン等を担持してもよく、リン等の他の元素の担持量は1〜7重量%の範囲が好ましい。

[0041] [残存ワックス分の脱ロウ]

原料油の異性化によって得られる生成油中に残存するワックス分(ノルマルパラフィン分)は潤滑油基油の流動点を悪化させるため、脱ロウ処理により該残存ワックス分を除去することが好ましい。ここで、脱ロウ方法としては、溶剤脱ロウ法、脱ロウ触媒を用いる接触脱ロウ法を用いることができる。

- [0042] 溶剤脱ロウ法でワックス分を除去する際は、まず生成油100重量部に対して200〜800重量部の脱ロウ溶剤を加えて混合し、冷却し、ワックス分を濾別して、脱ロウ溶剤を蒸留などにより分離して脱ロウ油を得ることができる。上記脱ロウ溶剤としては、メチルエチルケトンとトルエンの混合液、プロパンなどを用いることができる。また、冷却温度は、−10〜−50℃、特に−20〜−40℃の範囲が好ましい。

- [0043] 接触脱ロウでワックス分を除去する際は、水素の存在下に生成油を接触脱ロウ触媒と接触させ、必要に応じて蒸留などにより目的外の留分を分離して脱ロウ油を得ることができる。接触脱ロウ触媒としては、モレキュラーシーブを含有する触媒が好ましく

用いられる。該モレキュラーシーブとしては、特に制限はないが、MFI型のゼオライトを含有するものが好ましく用いられる。MFI型のゼオライトは、 $0.56\text{nm} \times 0.53\text{nm}$ の直線状の細孔、および $0.55\text{nm} \times 0.51\text{nm}$ のジグザグの細孔を有し、ノルマルパラフィンが選択的に細孔内に拡散するため、高い脱ロウ反応性を示すことが知られている [I.E. Maxwell, Catal. Today 1: 385-413 (1987)参照]。

[0044] [脱ロウ油の分留]

脱ロウ処理された脱ロウ油は、必要に応じて蒸留などにより目的外の留分を分離して潤滑油基油となる。通常は $350^{\circ}\text{C}$ 以上の留分が用いられ、その10%留出温度が $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ となる。

[0045] [潤滑油基油]

本発明の潤滑油基油は、実質的にノルマルパラフィンおよびイソパラフィンのみから構成され、(a)一分子中の平均炭素数 $N_c$ が28以上40以下であり、かつ、(b) $^{13}\text{C}$ -NMR分析により求められる全炭素に対する $\text{CH}_3$ 炭素の比率と平均炭素数 $N_c$ から導出される一分子中の平均分岐数 $N_b$ が、一分子中の平均炭素数を $N_c$ とした時、 $(0.2N_c - 3.1)$ 以下1.5以上である。

[0046] 本発明の潤滑油基油は、ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量が80重量%以上、特には90重量%以上、さらには95重量%以上であることが好ましい。一分子中の平均炭素数 $N_c$ は、29以上35以下が好ましい。一分子中の平均分岐数 $N_b$ は、 $(0.2N_c - 3.1)$ 以下2.0以上が好ましい。粘度指数は、140～180の範囲が好ましく、145～170の範囲が特に好ましい。流動点は、 $0\sim -50^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $-10\sim -40^{\circ}\text{C}$ の範囲が特に好ましい。

[0047] 本発明の潤滑油基油は、一分子中の平均炭素数 $N_c$ が25以上、特には25以上35以下の直鎖状炭化水素原料の異性化反応により得られたものであることが好ましく、さらに、該直鎖状炭化水素原料が、フィッシャー・トロブシュ合成ワックスであることが好ましい。40℃動粘度は、 $14\sim 40\text{mm}^2/\text{s}$ の範囲が好ましく、 $17\sim 25\text{mm}^2/\text{s}$ の範囲が特に好ましい。100℃動粘度は、 $3\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ の範囲が好ましく、 $4\sim 8\text{mm}^2/\text{s}$ の範囲が特に好ましい。

[0048] 本発明の潤滑油基油は、そのまま、また、他の潤滑油基油と混合して、適宜他の添

加剤などを配合することにより潤滑油となる。このような潤滑油としては、車両用エンジン油、車両用ギヤー油などが挙げられる。

[0049] [潤滑油基油の平均炭素数の導出方法]

ASTM D2502-92の手法により平均分子量を求め、それより平均炭素数 $N_c$ を求めることが出来る。また、蒸留ガスクロ分析などのガスクロ分析を行った際のイソパラフィンの保持時間は、一般に同炭素数のノルマルパラフィンの保持時間よりも短い。ここで、同じ炭素数を有するイソパラフィンの保持時間は、同炭素数のノルマルパラフィンの保持時間よりも短く、炭素数が一つ小さいノルマルパラフィンの保持時間よりも長いと仮定することにより、ガスクロ分析の保持時間領域と炭素数を関連付けることができる。これを利用し、ガスクロ分析の保持時間領域の面積比より平均炭素鎖長を決定する方法も別法として用いることが出来る。

[0050] [潤滑油基油の $^{13}\text{C}$ -NMR測定]

例えば、試料濃度約50%の重クロロホルム溶液を10mm  $\phi$  NMR試料管に入れて、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定用試料とする。DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 法を用いることにより $^{13}\text{C}$ -NMR測定における化学シフトが、CH炭素、 $\text{CH}_2$ 炭素、 $\text{CH}_3$ 炭素のいずれに帰属されるかを決定できる。次いで、定量性のあるNOE (Nuclear Overhauser Effect) を除去した $^1\text{H}$ -ゲートッドデカップリング法による測定を行い、その結果からCH炭素、 $\text{CH}_2$ 炭素、 $\text{CH}_3$ 炭素の比率を決定することができる。

[0051] [潤滑油基油の平均分岐数の導出方法]

平均炭素数 $N_c$ に、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定結果から導出した $\text{CH}_3$ 炭素の比率を乗じることにより、イソパラフィン一分子中の末端炭素の平均数が導出できる。ここで、イソパラフィン一分子中の分岐の数が一分子中の末端炭素の数から2を減じたものであるとして、一分子中の平均的分岐数 $N_b$ が導出できる。

$$[\text{一分子中の末端炭素の平均数}] = [\text{CH}_3\text{炭素の比率}] \times [\text{平均炭素数 } N_c]$$

$$[\text{一分子中の平均分岐数 } N_b] = [\text{一分子中の末端炭素の平均数}] - 2$$

また、別法として、次式から求めることも出来る。

$$[\text{一分子中の分岐炭素の平均数}] = [\text{CH炭素の比率}] \times [\text{平均炭素数 } N_c]$$

$$[\text{一分子中の平均分岐数 } N_b] = [\text{一分子中の分岐炭素の平均数}]$$

## [0052] &lt;実施例&gt;

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

## [0053] (実施例1)

[原料に用いたフィッシャー・トロプシュ合成ワックス]

原料ワックスAは、フィッシャー・トロプシュ合成により製造されたパラフィンを分留することに得られたSMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) 製SX-60Mである。また、比較例に用いたワックスBは、同じくSMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) 製のSX-50である。原料ワックスの主な性状を表1に示す。

## [0054]

表1

	単位	原料ワックス A	原料ワックス B
密度(15°C)	g/cm <sup>3</sup>	0.817	0.809
硫黄分	重量ppm	<1	<1
窒素分	重量ppm	<1	<1
ノマルパラフィン 合計	重量%	89.1	89.9
炭素数11~20	重量%	0.8	2.8
炭素数21~30	重量%	31.6	78.2
炭素数31~40	重量%	49.5	8.9
炭素数41~50	重量%	7.1	0
炭素数51~60	重量%	0.1	0
平均炭素数N <sub>c</sub>		29.0	23.8
蒸留性状 IBP	°C	343.0	316.0
10%	°C	401.0	379.0
50%	°C	474.0	416.5
90%	°C	524.5	456.5
FBP	°C	580.5	488.5

## [0055] [フィッシャー・トロプシュ合成ワックス異性化用触媒]

アルミナ粉(コンデア社製Pural SB1)2000gおよびシリカゲル(富士シリシア化学社製Cariact G6)250gを混練機に入れ、解膠剤として3.5%濃度の硝酸水溶液1リ

ットルを添加して30分間混練し、これにモルデナイト(ゼオライト細孔長径7.0 Å、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比=210、東ソー社製HSZ-690HOA)40gを添加し、さらに30分間混練した。この混練物を1.4mm φの孔のダイスを有する押出成形機で円柱状に成形し、130℃で一晩乾燥した。得られた乾燥物を、ロータリーキルンを用いて600℃で1時間焼成し、触媒担体Aを得た。

[0056] この担体A 150gに、モリブデン酸アンモニウム 46.5g、硝酸ニッケル六水和物 41.8g、リン酸溶液 19.6gを含む含浸液を用いてモリブデン、ニッケル、リンを含浸した。これを130℃で一晩乾燥した後、ロータリーキルンを用いて500℃で30分間焼成して触媒Bを得た。

[0057] 触媒Bの組成は、金属元素換算でケイ素を5.0重量%、金属元素換算でモリブデンを12.0重量%、金属元素換算でニッケルを4.4重量%、リン元素換算でリンを2.7重量%含有するものであった。

[0058] [フィッシャー・トロプシュ合成ワックスの水素異性化]

10〜14メッシュに整粒した触媒Bを100cc量り取り、長さ1260mm、内径25mmの固定床流通式反応器に充填した。次に、反応器の温度を300℃に設定した状態で、二硫化炭素を1容量%添加した脱硫軽油を反応器に24時間流通させることにより触媒の予備硫化を行い、その後に水素気流下で原料ワックスAを通油しフィッシャー・トロプシュ合成ワックスの水素異性化反応を行った。

[0059] なお、反応に用いた水素ガスは、純度99.99容量%で、水分が0.5重量ppm以下であり、他の不純物として、硫黄化合物の濃度が硫黄換算で1重量ppm以下、窒素化合物の濃度が窒素換算で0.1重量ppm以下、水以外の酸素化合物の濃度が酸素換算で0.1重量ppm以下、塩素化合物の濃度が塩素換算で0.1重量ppm以下であった。

[0060] 原料ワックスAの水素異性化反応は、反応温度:355℃、反応圧力(ゲージ圧):5 MPa、LHSV:1hr<sup>-1</sup>、水素/油比( $\text{H}_2/\text{Oil}$ ):1500NL/Lの条件で行った。通油開始後48時間以上を経て、十分に水素異性化活性が安定したことを確認した後に生成油を収集し、生成油P1を得た。生成油P1については、蒸留ガスクロ法により、蒸留性状を評価し、360℃以上の沸点を有する留分の減少率を算出した。算出され

た生成油P1の360℃以上の沸点を有する留分の減少率は9.6重量%であった。

[0061] [生成油の脱ロウ]

採取された生成油P1 100重量部に対して、メチルエチルケトンとトルエンの1:1重量比混合液400重量部を加え、50℃に保温して十分に攪拌した後、-29℃まで冷却した。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留することによりメチルエチルケトンおよびトルエンを除去し、脱ロウ油DWO1を得た。

[0062] [生成油の分留]

採取された脱ロウ油DWO1を、TBP蒸留装置により分留し、360℃以上の沸点留分を有する潤滑油基油L1を得た。TBP蒸留装置としては、東科精機株式会社製PME-3010SRを用いた。

[0063] [潤滑油基油L1のNMR分析]

上記の手順で得られた潤滑油基油L1に関し、 $^{13}\text{C}$ -NMRの測定を行った。DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 法により、各ピークがCH炭素、 $\text{CH}_2$ 炭素、 $\text{CH}_3$ 炭素のいずれに属するかを帰属した後に、定量性のあるNOE (Nuclear Overhauser Effect) を除去した $^1\text{H}$ -ゲーテッドデカップリング法による測定を行い、各ピークを同定し、CH炭素、 $\text{CH}_2$ 炭素、 $\text{CH}_3$ 炭素のそれぞれに属する炭素比を導出した。

[0064] [潤滑油基油L1の性状分析]

蒸留ガスクロ法 (ASTM D-2887) により蒸留性状を測定した結果を用い、潤滑油基油L1の平均炭素数を導出した。また、40℃、100℃における動粘度、流動点の測定を行い、更に動粘度の測定結果から粘度指数を算出した。潤滑油基油L1は、ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量が100重量%であった。

[0065] [ $^{13}\text{C}$ -NMRの結果を用いた潤滑油基油L1の平均分岐数の導出]

フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを分解・異性化した後に脱ロウすることにより得られた潤滑油基油は、実質的にイソパラフィンのみから構成されるとみなせるので、一分子中の分岐数の平均値は、一分子中の $\text{CH}_3$ 炭素の数の平均値より2を減じた数と同等であることから、一分子中の分岐数の平均値を求めた。潤滑油基油L1の分析結果を表2に示す。

## [0066] [蒸留性状から平均炭素数の導出]

蒸留性状からの平均炭素数の導出は、蒸留ガスクロマトグラフィーの分析結果を用いて行った。炭素数 $i$ のノルマルパラフィンの保持時間と炭素数 $i-1$ のノルマルパラフィンの保持時間の間のピークは、総て炭素数 $i$ のイソパラフィンのピークであるとして平均炭素数を導出した。

## [0067] [ノルマルパラフィン、イソパラフィン含有量の測定]

ノルマルパラフィン含有量の測定は、ガスクロマトグラフィーにより行った。また、イソパラフィン含有量(重量%)は、100よりノルマルパラフィン含有量(重量%)を減じることにより求めた。

## [0068] (実施例2)

実施例1に用いたのと同じ原料ワックスA、触媒Bを異性化反応に用いた。LHSVを $0.44\text{hr}^{-1}$ にした以外は実施例1と全く同じ条件で行い、生成油P2を得た。生成油P2の蒸留ガスクロ分析結果から算出した $360^{\circ}\text{C}$ 以上の沸点を有する留分の減少率は28.0重量%であった。採取された生成油P2から、実施例1と同じ方法で脱ロウして脱ロウ油DWO2を得た。脱ロウ油DWO2からTBP蒸留装置により $360^{\circ}\text{C}$ 以上の沸点留分を有する留分を分留し、潤滑油基油L2を得た。潤滑油基油L2に関し、実施例1と同じ項目について分析した結果を表2に示す。ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量は、100重量%であった。

## [0069] (実施例3)

[フィッシャー・トロプシュ合成ワックスの一段目の水素異性化]

10-14メッシュに整粒した触媒Bを100cc量り取り、長さ1260mm、内径25mmの固定床流通式反応器に充填した。次に、反応器の温度を $300^{\circ}\text{C}$ に設定した状態で、二硫化炭素を1容量%添加した脱硫軽油を反応器に24時間流通させることにより触媒の予備硫化を行い、その後に水素気流下で原料ワックスAを通油してフィッシャー・トロプシュ合成ワックスの分解反応を行った。

[0070] なお、反応に用いた水素ガスは、純度99.99容量%で、水分が0.5重量ppm以下であり、他の不純物として、硫黄化合物の濃度が硫黄換算で1重量ppm以下、窒素化合物の濃度が窒素換算で0.1重量ppm以下、水以外の酸素化合物の濃度が酸素



換算で0.1重量ppm以下、塩素化合物の濃度が塩素換算で0.1重量ppm以下であった。

[0071] 原料ワックスAの分解反応は、反応温度:355℃、反応圧力(ゲージ圧):5MPa、LHSV:0.44hr<sup>-1</sup>、水素／油比(H<sub>2</sub>／Oil):1500NL／Lの条件で行った。通油開始後48時間以上を経て、十分に分解反応活性が安定したことを確認した後に生成油を収集し、生成油P3を得た。生成油P3については蒸留ガスクロ法により、蒸留性状を評価し、360℃以上の沸点を有する留分の減少率を算出した。算出された生成油P3の360℃以上の沸点を有する留分の減少率は28.0重量%であった。また、生成油P3の360℃以上の沸点を有する留分の平均炭素数は29.1であった。

[0072] [生成油中のノルマルパラフィンの分離]

採取された生成油P3 100重量部に対してメチルエチルケトンとトルエンの1:1重量比混合液400重量部を加え、50℃に保温して十分に攪拌した後、-29℃まで冷却した。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留してメチルエチルケトン及びトルエンを除去することにより、脱ロウ油DWO3を得た。また、吸引ろ過により残存した固形物についても減圧蒸留によりメチルエチルケトン及びトルエンを除去し、ノルマルパラフィンNP1を得た。

[0073] [フィッシャー・トロプシュ合成ワックスの二段目の水素異性化]

分離されたノルマルパラフィンNP1を原料として、反応温度:340℃、反応圧力(ゲージ圧):5MPa、LHSV:0.44hr<sup>-1</sup>、水素／油比(H<sub>2</sub>／Oil):1500NL／Lの条件で水素異性化反応を行い、生成油P4を得た。生成油P4については、蒸留ガスクロ法により蒸留性状を評価し、360℃以上の沸点を有する留分の減少率を算出した。算出された生成油P4の360℃以上の沸点を有する留分の減少率は14.3重量%であった。

[0074] [生成油中のノルマルパラフィンの脱ロウ]

採取された脱ロウ油DWO3と生成油P4とを混合し、混合油M1とした。混合油M1 100重量部に対してメチルエチルケトンとトルエンの1:1重量比混合液400重量部を加え、50℃に保温して十分に攪拌した後、-29℃まで冷却した。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留してメチルエチルケトン及びトルエ

ンを除去することにより、脱ロウ油DWO4を得た。

[0075] [生成油の分留]

脱ロウ油DWO4をTBP蒸留装置により分留し、360℃以上の沸点留分を有する潤滑油基油L3を得た。原料ワックスAを100重量%としたときの潤滑油基油L3の収率は56.0%であった。

[0076] [潤滑油基油L3の性状分析]

潤滑油基油L3の40℃、100℃における動粘度、流動点の測定を行い、更に動粘度の測定結果から粘度指数を算出した。

[0077] (比較例1)

実施例1に用いたのと同じ原料ワックスA、触媒Bを異性化反応に用いた。LHSVを $0.33\text{hr}^{-1}$ にした以外は実施例1と全く同じ条件で行い、生成油P4を得た。生成油P4の蒸留ガスクロ分析結果から算出した360℃以上の沸点を有する留分の減少率は46.6重量%であった。採取された生成油P4から、TBP蒸留装置により360℃以上の沸点留分を有する留分を分留し、潤滑油基油L4を得た。潤滑油基油L4に関し、実施例1と同じ項目について分析した結果を表2に示す。ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有量は、100重量%であった。

[0078] (比較例2)

原料ワックスとしてワックスAよりも平均炭素数が小さいワックスBを用い、触媒Bを異性化反応に用いた。ワックスBの性状を表1に示す。原料ワックスBの水素異性化反応は、反応温度:370℃、反応圧力(ゲージ圧):4MPa、LHSV: $1\text{hr}^{-1}$ 、水素/油比( $\text{H}_2/\text{Oil}$ ):660NL/Lで行った。通油開始後48時間以上を経て、十分に水素異性化活性が安定したことを確認した後に生成油を収集し、生成油P5を得た。生成油P5の蒸留ガスクロ分析結果から算出した360℃以上の沸点を有する留分の減少率は83.5重量%であった。

[0079] 採取された生成油P5を、実施例1と同じ方法で脱ロウして脱ロウ油DWO5を得た。得られた脱ロウ油DWO5からTBP蒸留装置により360℃以上の沸点を有する留分を分留し、潤滑油基油L5を得た。潤滑油基油L5に関し、実施例1と同じ項目について分析した結果を表2に示す。ノルマルパラフィンおよびイソパラフィンの合計の含有

量は、100重量%であった。

[0080]

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
	単位	潤滑油基油 L1	潤滑油基油 L2	潤滑油基油 L3	潤滑油基油 L4	潤滑油基油 L5
40℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	17.57	17.66	17.10	16.86	11.27
100℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	4.289	4.190	4.171	3.980	2.943
粘度指数	—	159	147	154	137	114
流動点	℃	−15.0	−12.5	−15.0	2.5	−22.5
<sup>13</sup> C-NMR の分析結果から求めた CH <sub>3</sub> 炭素の比率	%	14.2	15.2	14.8	16.8	18.7
<sup>13</sup> C-NMR の分析結果から求めた CH <sub>2</sub> 炭素の比率	%	77.8	75.8	77.2	73.5	71.5
<sup>13</sup> C-NMR の分析結果から求めた CH 炭素の比率	%	8.0	9.0	8.0	9.6	18.7
蒸留性状から求めた平均炭素数	個	30.6	29.2	30.1	28.2	24.4
平均分岐数	個	2.27	2.44	2.45	2.74	2.57
潤滑油基油の収率	重量%	29.6	41.5	56.0	50.5	15.9

### 産業上の利用可能性

[0081] 本発明により、フィッシャー・トロプシュ合成ワックス等の直鎖状炭化水素を原料として高品質な潤滑油基油を高い収率で製造することが可能になる。また、潤滑油基油を構成する炭化水素の一分子中の平均炭素数と平均分岐数が所定の範囲になるようにすることで、従来得られていないような粘度指数に優れ、かつ、流動点が十分に低い潤滑油基油が高い収率で得られる。さらに、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスなどのワックス分を原料とした場合、得られる潤滑油基油は、硫黄分、芳香族などの環境汚染物質を含まないことから、高い性能と環境負荷低減を両立しており、今後大

きな需要が見込まれる。

## 請求の範囲

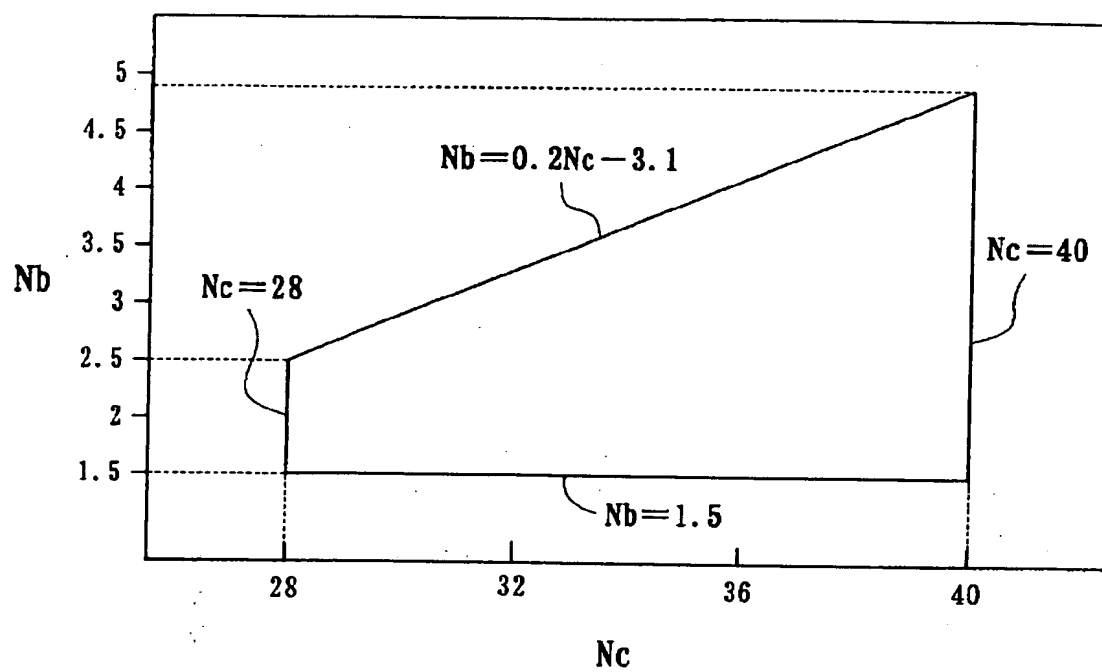
- [1] 実質的にノルマルパラフィン及びイソパラフィンのみから構成され、  
(a) 一分子中の平均炭素数 $N_c$ が28以上40以下であり、  
(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR分析により求められる全炭素に対する $\text{CH}_3$ 炭素の比率及び一分子中の平均炭素数 $N_c$ から導出される一分子中の平均分岐数 $N_b$ が、 $(0.2N_c - 3.1)$ 以下1.5以上である  
ことを特徴とする潤滑油基油。
- [2] 一分子中の平均炭素数 $N_c$ が25以上の直鎖状炭化水素原料の異性化反応により得られたものであることを特徴とする請求項1に記載の潤滑油基油。
- [3] 前記直鎖状炭化水素原料がフィッシャー・トロプシュ合成ワックスであることを特徴とする請求項2に記載の潤滑油基油。
- [4] 10%留出温度が360℃以上のフィッシャー・トロプシュ合成ワックスからなる原料油に対し、360℃以上の沸点を有する留分の減少率が40重量%以下となる条件で異性化反応を行うことを特徴とする請求項3に記載の潤滑油基油の製造方法。
- [5] (1) 直鎖状炭化水素原料を第一の反応塔で水素異性化反応する工程と、  
(2) 前記水素異性化反応で得られた生成油を、主としてノルマルパラフィンから構成される留分(留分 $\alpha$ )と主としてイソパラフィンから構成される留分(留分 $\beta$ )とに分離する工程と、  
(3) 前記留分 $\alpha$ を第二の反応塔で水素異性化反応し、該水素異性化反応で得られた生成油(留分 $\gamma$ )と前記留分 $\beta$ とを混合する工程と  
を含むことを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の潤滑油基油の製造方法。
- [6] 前記第一の反応塔での水素異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率よりも前記第二の反応塔での水素異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率の方が低くなる反応条件で前記第二の反応塔での水素異性化反応を行うことを特徴とする請求項5に記載の潤滑油基油の製造方法。
- [7] 前記直鎖状炭化水素原料がフィッシャー・トロプシュ合成ワックスであることを特徴とする請求項5に記載の潤滑油基油の製造方法。
- [8] 前記フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、平均炭素数 $N_c$ が25以上であることを

特徴とする請求項7に記載の潤滑油基油の製造方法。

- [9] 360℃以上の沸点を有する留分の減少率が50重量%以下となる反応条件で前記第一の反応塔での水素異性化反応を行うことを特徴とする請求項5に記載の潤滑油基油の製造方法。

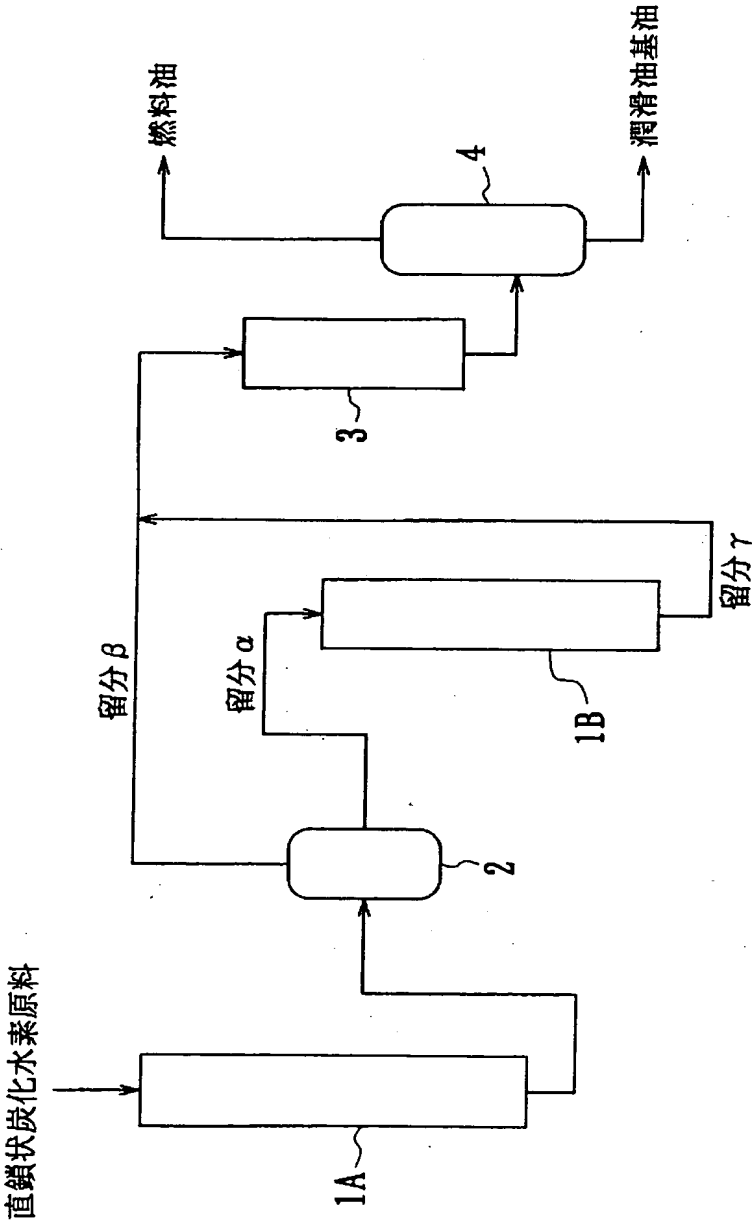
[ 1]

FIG. 1



[図2]

FIG. 2





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005014

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> C10M105/04, 177/00, C10G2/00, 45/64, 65/04, 67/04//C10N20:00,  
30:02, 60:00, 70:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> C10M105/04, 177/00, C10N20:00, 30:02, 60:00, 70:00,  
C10G2/00, 45/58-45/70, 65/02-65/12, 67/02-67/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-517495 A (Exxon Research & Engineering Co.), 27 May, 2003 (27.05.03), & DE 69902926 T2 & EP 1102827 A1 & US 6008164 A & WO 00/08115 A1	1-4 5-9
X Y	JP 2002-524605 A (Exxon Research & Engineering Co.), 06 August, 2002 (06.08.02), & AU 9956901 A & BR 9913394 A & EP 1114124 A1 & KR 2001099637 A & NO 200100999 A & US 6080301 A & US 6420618 B1 & WO 00/14179 A1	1-4 5-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2005 (10.06.05)

Date of mailing of the international search report  
28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005014

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-524610 A (Exxon Research & Engineering Co.), 06 August, 2002 (06.08.02), & AU 9956939 A & BR 9913396 A & EP 1114131 A2 & KR 2001099636 A & NO 200101124 A & US 6475960 B1 & WO 00/14187 A1	1-4 5-9
X Y	JP 2002-524611 A (Exxon Research & Engineering Co.), 06 August, 2002 (06.08.02), & AU 9956902 A & BR 9913410 A & EP 1114132 A2 & KR 2001089181 A & NO 200101123 A & US 6165949 A & US 2002/0086803 A1 & WO 00/14188 A2	1-4 5-9
X Y	JP 2002-538232 A (Exxon Research & Engineering Co.), 12 November, 2002 (12.11.02), & AU 9956808 A & BR 9913583 A & EP 1144551 A2 & KR 2001089249 A & NO 200101245 A & US 6332974 B1 & WO 00/15736 A2	1-4 5-9
Y	JP 10-510565 A (Mobil Oil Corp.), 13 October, 1998 (13.10.98), & AU 9644663 A & EP 796304 A1 & KR 98700396 A & US 5643440 A & WO 96/17902 A1	5-9
Y	WO 02/070627 A2 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSHAPPIJ B.V.), 12 September, 2002 (12.09.02), & AU 2002247753 A & BR 200207888 A & EP 1366134 A2 & JP 2005-506396 A & MX 2003007977 A & NO 200303906 A & US 2004/0079678 A1	5-9
Y	WO 02/070629 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSHAPPIJ B.V.), 12 September, 2002 (12.09.02), & AU 2002256645 A & BR 200207891 A & EP 1366135 A1 & JP 2004-528426 A & MX 2003007991 A & NO 200303903 A & US 2004/0045868 A1	5-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup>

C10M 105/04, 177/00, C10G 2/00, 45/64, 65/04, 67/04 // C10N 20:00, 30:02, 60:00, 70:00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup>C10M 105/04, 177/00,  
C10N 20:00, 30:02, 60:00, 70:00  
C10G 2/00, 45/58-45/70, 65/02-65/12, 67/02-67/14,

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-517495 A (エクソンモビール リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー),	1-4
Y	2003.05.27 &DE 69902926 T2 &EP 1102827 A1 &US 6008164 A &WO 00/08115 A1	5-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.2005

国際調査報告の発送日 28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4 V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-524605 A (エレクトロニクス リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー),	1-4
Y	2002. 08. 06 &AU 9956901 A &BR 9913394 A &EP 1114124 A1 &KR 2001099637 A &NO 200100999 A &US 6080301 A &US 6420618 B1 &WO 00/14179 A1	5-9
X	JP 2002-524610 A (エレクトロニクス リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー),	1-4
Y	2002. 08. 06 &AU 9956939 A &BR 9913396 A &EP 1114131 A2 &KR 2001099636 A &NO 200101124 A &US 6475960 B1 &WO 00/14187 A1	5-9
X	JP 2002-524611 A (エレクトロニクス リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー),	1-4
Y	2002. 08. 06 &AU 9956902 A &BR 9913410 A &EP 1114132 A2 &KR 2001089181 A &NO 200101123 A &US 6165949 A &US 2002/0086803 A1 &WO 00/14188 A2	5-9

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-538232 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー),	1-4
Y	2002. 11. 12 &AU 9956808 A &BR 9913583 A &EP 1144551 A2 &KR 2001089249 A &NO 200101245 A &US 6332974 B1 &WO 00/15736 A2	5-9
Y	J P 10-510565 A (モービル・オイル・コーポレーション), 1998. 10. 13 &AU 9644663 A &EP 796304 A1 &KR 98700396 A &US 5643440 A &WO 96/17902 A1	5-9
Y	WO 02/070627 A2 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSHAPPIJ B.V.), 2002. 09. 12 &AU 2002247753 A &BR 200207888 A &EP 1366134 A2 &JP 2005-506396 A &MX 2003007977 A &NO 200303906 A &US 2004/0079678 A1	5-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 02/070629 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSHAPPIJ B.V.), 2002. 09. 12 &AU 2002256645 A &BR 200207891 A &EP 1366135 A1 &JP 2004-528426 A &MX 2003007991 A &NO 200303903 A &US 2004/0045868 A1	5-9